

Tema 5:

CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

- Expresiones típicas de la velocidad de corrosión
- Cálculo del potencial y de la corriente de corrosión
- Razón de áreas ánodo/cátodo
- Diagrama de Evans
- Técnicas electroquímicas de estudio de la corrosión
- Pasividad

CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

1. EXPRESIONES TÍPICAS DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

A partir de la pérdida de peso:

$$\frac{\text{mm}}{\text{año}} = 87.6 \frac{W}{DAT}$$

donde W es la pérdida de peso en mg, D es la densidad en g/cm³, A es el área en cm² y T es el tiempo de exposición en horas.

Para posibles cambios de unidad tener en cuenta:

1 mm/año=1000 μm/año=114 nm/hora=31,7 pm/s

Resistencia relativa a la corrosión *	mm/año	nm/hr
Sobresaliente	<0,02	<2
Muy buena	0,02-0,1	2-10
Buena	0,1-0,5	10-50
Regular	0,5-1	50-150
Mala	1-5	150-500
Inaceptable	>5	>500

*Basada en aleaciones de hierro y de níquel. Para aleaciones más caras, velocidades mayores que 0,1-0,5 mm/año son excesivas. Velocidades de

corrosión mayores que 5 mm/año son a veces aceptables para materiales baratos con sección gruesa.

Muchas veces conviene relacionar la velocidad de corrosión con la intensidad de corrosión. Basándonos en la ley de Faraday:

$$\text{Velocidad de penetración por corrosión} = K \frac{aj}{nD}$$

donde a es el peso atómico del metal, j es la densidad de corriente en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, n es el número de electrones perdidos y D es la densidad en g/cm^3 . K depende de las unidades y es igual a 3,27 si la velocidad se expresa en $\mu\text{m}/\text{año}$.

2. CÁLCULO DEL POTENCIAL Y DE LA CORRIENTE DE CORROSIÓN

En los sistemas que se corroen, el material se degrada por oxidación anódica. En muchas ocasiones los sitios anódicos y catódicos están en la misma superficie. Las reacciones que ocurren en las porciones catódica y anódica son invariablemente diferentes.

Debido a la conservación de la carga:

$$I_{\text{corr}} = I_x = -I_r$$

donde $I_{\text{corr}} = I_x = A_x j_x$ y $I_{\text{corr}} = -I_r = A_r j_r$

Cuando un solo metal está corroyéndose libremente en un electrolito es común considerar que las áreas catódicas y anódicas son iguales.

Debido a que los metales son buenos conductores, toda la superficie metálica se encuentra al mismo potencial:

$$\Delta\phi_{\text{corr}} = \Delta\phi_x = \Delta\phi_r$$

Consideremos que tanto la reacción catódica como la anódica cumplen Butler-Volmer. Las corrientes correspondientes a los procesos de corrosión y de oxidación deben ser iguales al potencial de corrosión, E_{corr} .

$$I_{o,x} \left[\exp \frac{\alpha_{a,x} n_x F}{RT} (E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},x}) - \exp \frac{-\alpha_{c,x} n_x F}{RT} (E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},x}) \right] \\ = - I_{o,r} \left[\exp \frac{\alpha_{a,r} n_r F}{RT} (E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},r}) - \exp \frac{-\alpha_{c,r} n_r F}{RT} (E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},r}) \right]$$

El subíndice x se refiere al proceso de oxidación, mientras que el r se refiere al de reducción. $E_{\text{eq},x}$ y $E_{\text{eq},r}$ corresponden a los potenciales reversibles de los procesos de oxidación y de reducción.

Si llamamos λ a los valores absolutos de las pendientes de Tafel divididas por 2,303, la ecuación anterior nos queda como:

$$I_{o,x} \left[\exp \frac{(E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},x})}{\lambda_{a,x}} - \exp \frac{-(E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},x})}{\lambda_{c,x}} \right] \\ = - I_{o,r} \left[\exp \frac{(E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},r})}{\lambda_{a,r}} - \exp \frac{-(E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},r})}{\lambda_{c,r}} \right]$$

El problema se reduce a calcular el valor de E_{corr} que hace que la ecuación se cumpla. Una vez hecho esto la corriente de corrosión, I_{corr} , es simplemente el valor de uno los lados de la ecuación anterior.

Complicaciones no contempladas

- 1) Limitaciones por transporte de materia.
- 2) Corrosión localizada.
- 3) Películas de óxidos.
- 4) Caída IR despreciable.

Simplificaciones adicionales

1) Si $\lambda_{a,x} = \lambda_{c,x} = \lambda_{a,r} = \lambda_{c,r}$ entonces podemos calcular el potencial de corrosión explícitamente:

$$E_{\text{corr}} = \frac{\lambda}{2} \ln \left[\frac{I_{o,x} \exp\left(\frac{E_{\text{eq},x}}{\lambda}\right) + I_{o,r} \exp\left(\frac{E_{\text{eq},r}}{\lambda}\right)}{I_{o,x} \exp\left(-\frac{E_{\text{eq},x}}{\lambda}\right) + I_{o,r} \exp\left(-\frac{E_{\text{eq},r}}{\lambda}\right)} \right]$$

Este valor se puede introducir en cualquiera de los lados de la ecuación (4) para obtener un valor explícito de la corriente de corrosión.

Si $I_{o,x} \gg I_{o,r}$ entonces $E_{\text{corr}} \approx E_{\text{eq},x}$ y si $I_{o,r} \gg I_{o,x}$ entonces $E_{\text{corr}} \approx E_{\text{eq},r}$

$$I_{\text{corr}} = I_{o,x} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},x}}{\lambda_{a,x}}\right) = I_{o,r} \exp\left(-\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},r}}{\lambda_{c,r}}\right)$$

2) Si se cumple la aproximación de Tafel para ambas reacciones:

$$I_{\text{corr}} = I_{o,x} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},x}}{\lambda_{a,x}}\right) = I_{o,r} \exp\left(-\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},r}}{\lambda_{c,r}}\right)$$

Se pueden despejar el potencial de corrosión, obteniéndose:

$$E_{\text{corr}} = \frac{\lambda_{a,x} \lambda_{c,r}}{\lambda_{a,x} + \lambda_{c,r}} \ln\left(\frac{I_{o,r}}{I_{o,x}}\right) + \frac{\lambda_{a,x} E_{\text{eq},r} + \lambda_{c,r} E_{\text{eq},x}}{\lambda_{a,x} + \lambda_{c,r}}$$

que sustituyéndolo en la ecuación anterior conduce a:

$$I_{\text{corr}} = I_{o,x}^{\frac{\lambda_{a,x}}{\lambda_{a,x} + \lambda_{c,r}}} I_{o,r}^{\frac{\lambda_{c,r}}{\lambda_{a,x} + \lambda_{c,r}}} \exp\left(\frac{E_{\text{eq},r} - E_{\text{eq},x}}{\lambda_{c,r} + \lambda_{a,x}}\right)$$

Cuanto más positivo sea el potencial de equilibrio de la reacción de reducción, respecto al potencial de equilibrio de la reacción: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ y mayores sean las intensidades de corriente de intercambio, tanto mayor será la velocidad de corrosión.

Finalmente si $\lambda_{a,x} = \lambda_{c,r} = \lambda$:

$$E_{\text{corr}} = \frac{\lambda}{2} \ln \frac{I_{o,r}}{I_{o,x}} + \frac{E_{\text{eq},x} + E_{\text{eq},r}}{2}$$

$$I_{\text{corr}} = (I_{o,x} I_{o,r})^{1/2} \exp\left(\frac{E_{\text{eq},r} - E_{\text{eq},x}}{2\lambda}\right)$$

3. RAZÓN DE ÁREAS

La polarización en los sitios anódicos y catódicos depende en parte del área sobre la que la oxidación y la reducción ocurren → la razón de áreas ánodo/cátodo es un factor importante en la corriente de corrosión. Sea β el valor absoluto de la pendiente de Tafel:

$$E_r = E_{\text{eq},r} - \beta_{c,r} \log \frac{|I_r|}{A_c j_{o,r}} \quad E_x = E_{\text{eq},x} - \beta_{a,x} \log \frac{I_x}{A_a j_{o,x}}$$

A_a es la fracción de superficie que funciona como ánodo y A_c es la fracción de superficie que funciona como cátodo.

En el estado estacionario: $E_r = E_x = E_{\text{corr}}$ y $j_x = |j_r| = j_{\text{corr}}$

$$\beta_{c,r} \log I_{\text{corr}} = E_{r,\text{eq}} - E_{\text{corr}} + \beta_{c,r} \log(A_c I_{o,r})$$

$$E_{\text{corr}} = E_{x,\text{eq}} + \beta_{a,x} \log I_{\text{corr}} - \beta_{a,x} \log(A_a I_{o,x})$$

$$\log I_{\text{corr}} = \frac{E_{r,\text{eq}} - E_{x,\text{eq}}}{\beta_{c,r} + \beta_{a,x}} + \frac{\beta_{a,x}}{\beta_{c,r} + \beta_{a,x}} \log(A_a I_{o,x}) + \frac{\beta_{c,r}}{\beta_{c,r} + \beta_{a,x}} \log(A_c I_{o,r})$$

Teniendo en cuenta $A_a = 1 - A_c$

$$\frac{d \log I_{\text{corr}}}{d A_c} = \frac{\beta_{c,r}(1 - A_c) - \beta_{a,x} A_c}{2.3(\beta_{c,r} + \beta_{a,x}) A_c A_a}$$

La densidad de corriente de corrosión máxima se dará cuando la derivada

Universidad de Alicante Departamento de Química Física 40

anterior sea igual a cero (máximo de la función $\log j_{\text{corr}}$). Esto ocurre para:

$$A_c = \frac{\beta_{c,r}}{\beta_{c,r} + \beta_{a,x}}$$

Si las pendientes de Tafel son iguales, la velocidad de corrosión máxima se da para valores iguales de área catódica y anódica. Para cualquier otra relación de área ánodo/cátodo la velocidad de corrosión es menor. En concreto esta velocidad es cero para razones 0 ó ∞ .

4. EL DIAGRAMA DE EVANS

La mayoría de los factores que afectan a la velocidad de corrosión se pueden comprender a partir de la superposición gráfica de las curvas intensidad/potencial para las reacciones de disolución del metal y de reducción.

ORDENADAS: Valores crecientes del potencial.

ABSCISAS: Intensidades de las corrientes de oxidación y de reducción, sin tener en cuenta su signo (valores absolutos).

También es frecuente representar el potencial en función del logaritmo de la intensidad de corriente, con lo que en general se obtienen líneas rectas.

Punto de intersección → potencial y corriente de corrosión.

La forma que presenta el diagrama de Evans depende de las características cinéticas de cada proceso.

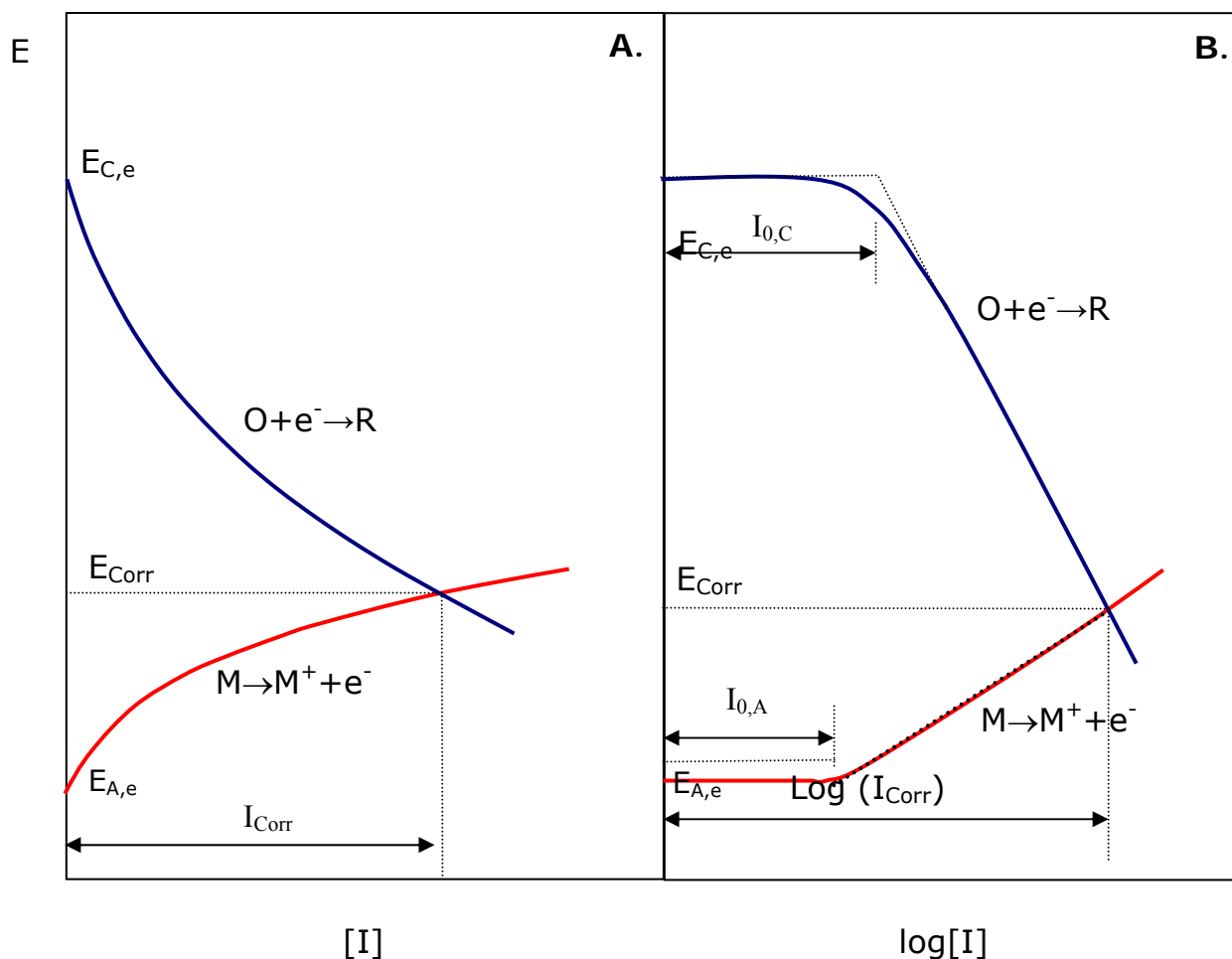


Figura 5.1. Diagrama de Evans: A. potencial vs. intensidad de corriente; B. potencial vs. logaritmo de la intensidad de corriente. El punto de intersección de las curvas define el potencial de corrosión y la corriente de corrosión.

Factores que afectan el comportamiento frente a la corrosión:

- A) Influencia de la corriente de intercambio catódico o anódico: desplazamiento del potencial de corrosión, con un aumento de la corriente de corrosión.
- B) Influencia de la pendiente de Tafel: aumentos de la pendiente de Tafel hace más negativo el potencial de corrosión y disminuye la velocidad de corrosión.
- C) Influencia del potencial de equilibrio

Además de los factores señalados con anterioridad hay que tener en cuenta la resistencia del electrolito.

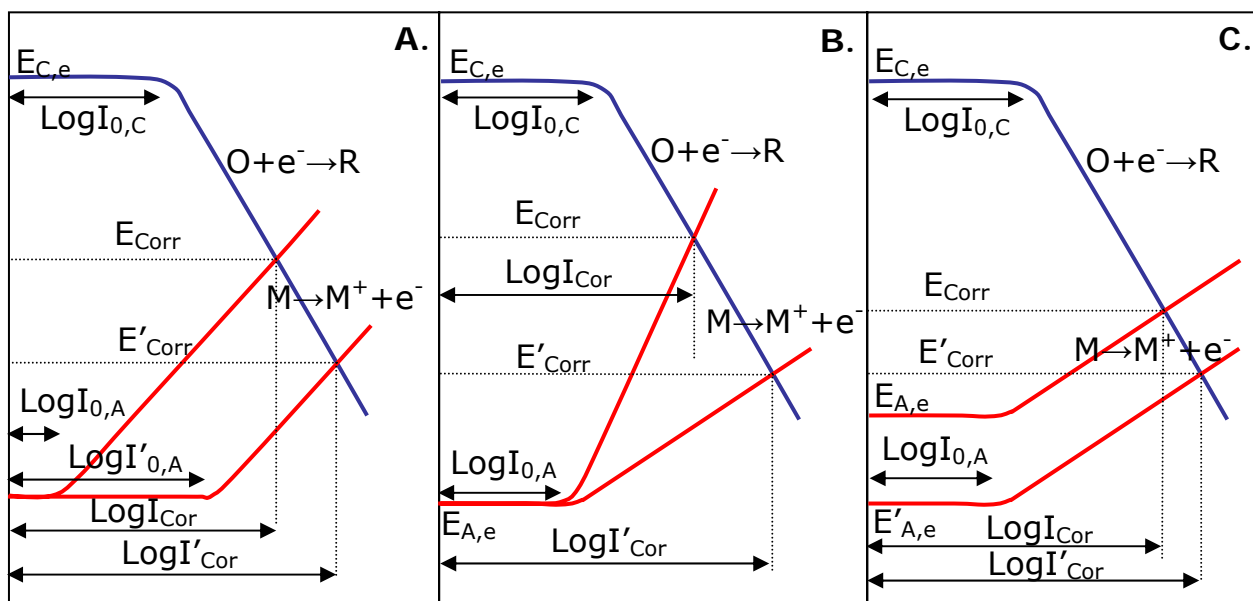
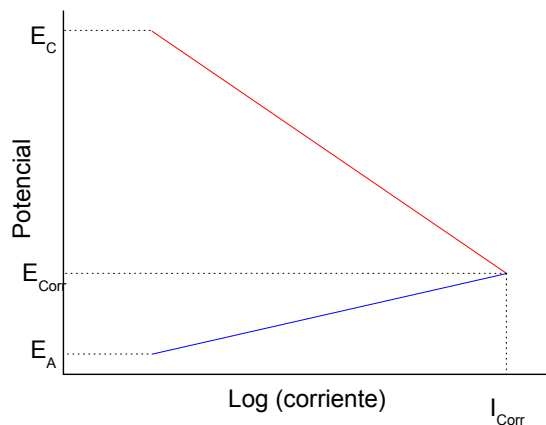


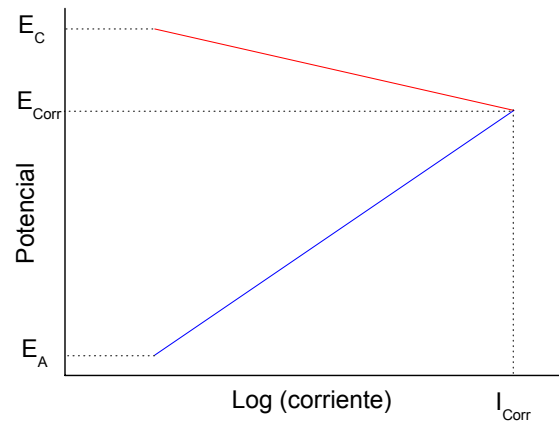
Figura 5.2. Diagrama de Evans. Efecto de: A. la corriente de intercambio; B. el coeficiente de transferencia y C. el potencial de equilibrio sobre la velocidad de corrosión de los metales.

Dependiendo del factor más importante se habla de diferentes tipos de *control*:

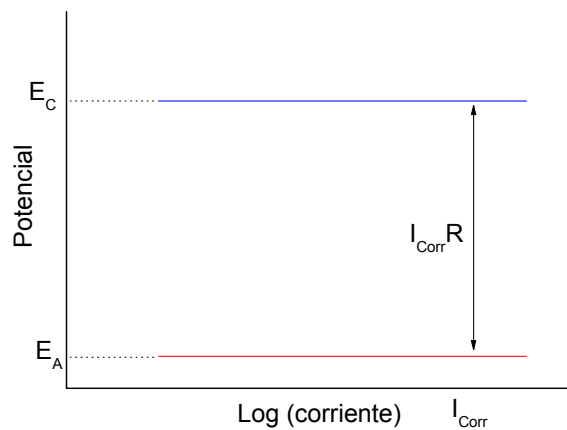
- i) *Control anódico*: $I_{0,r}$ alta; $|\lambda_{c,r}|$ pequeña; $I_{0,x}$ baja; $\lambda_{a,x}$ grande. La velocidad de corrosión depende ampliamente de la curva anódica.
- ii) *Control catódico*: $I_{0,r}$ baja; $|\lambda_{c,r}|$ grande; $I_{0,x}$ alta; $\lambda_{a,x}$ pequeña. La velocidad de corrosión depende ampliamente de la curva catódica.
- iii) *Control mixto*: ambos procesos determinan por igual la corriente de corrosión.
- iv) *Control por difusión*: ver agua aireada.
- v) *Control de resistencia*



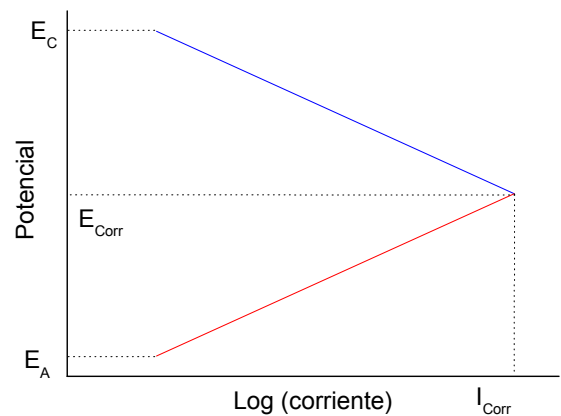
Control catódico



Control anódico



Control por resistencia



Control mixto

Figura 5.3. Tipos de control de la corrosión.

Todo lo visto hasta ahora es válido para procesos en disolución de alta conductividad. Supongamos que el medio es de baja conductividad. El ánodo y el cátodo sufren polarización hasta que la diferencia de sus potenciales dividida por la corriente de corrosión se haga igual a la resistencia total del circuito:

$$I_{c'orr} = \frac{E_r - E_x}{R}$$

$R \rightarrow 0$; $E_r - E_x \rightarrow 0$; $E_r = E_x = E_{corr}$; éste es el caso del agua del mar. También cuando las regiones anódicas y catódicas están muy próximas.

Si $R \neq 0$ $I'_{corr} \ll I_{corr}$; con una caída IR muy fuerte, el valor de la corriente de

corrosión está muy por debajo del valor máximo → notoria desigualdad entre los potenciales finales de las áreas catódicas y anódicas.

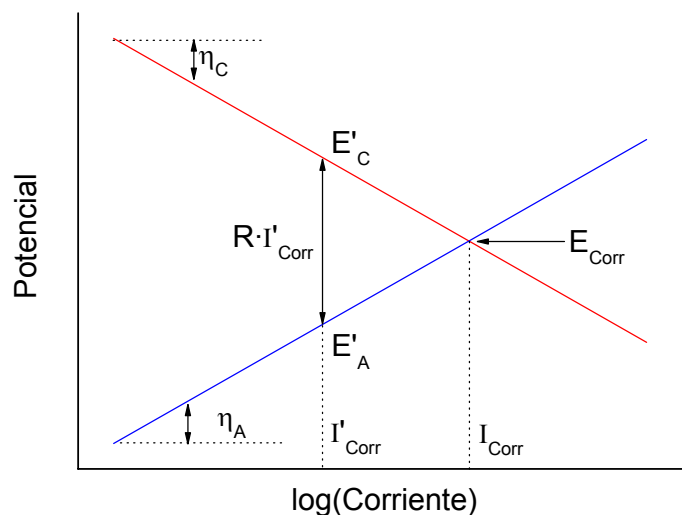


Figura 5.4. Diagrama potencial/corriente para una pila de corrosión, en el que se hace la simplificación de reemplazar las curvas de polarización por líneas rectas.

Ejemplo ilustrativo de las consideraciones cinéticas en corrosión

Consideremos la corrosión en medio ácido del zinc y del hierro:

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

La velocidad de corrosión debería ser mayor en el caso del Zn que en el caso del hierro. Pero:

$$j_0(\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e) < j_0(\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e)$$

$$j_0(2\text{H}^{+} + 2e \rightarrow \text{H}_2 \text{ sobre Zn}) < j_0(2\text{H}^{+} + 2e \rightarrow \text{H}_2 \text{ sobre Fe})$$

Esto implica que: $j_{\text{corr}}(\text{Zn}) < j_{\text{corr}}(\text{Fe})$

5. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE ESTUDIO DE LA CORROSIÓN

Células de 3 electrodos y curvas E/log j

Componentes:

- **Electrodo de trabajo:** electrodo que está siendo investigado; no se trata de un ánodo, también se puede investigar el comportamiento catódico
- **Contraelectrodo (Electrodo auxiliar):** permite el paso de corriente a través de la interfase que se investiga; materiales no contaminantes: carbón, titanio....
- **Electrodo de referencia:** proporciona una referencia fija de potencial frente a la que medimos el potencial del electrodo de trabajo. El más conveniente es el Electrodo de Calomelanos Saturado (ECS, SCE).
- **Circuito externo:** Instrumento medidor de la corriente (al menos μA). Instrumento medidor del potencial (no debe dejar pasar corriente durante la medición)
Fuente de potencial (potenciostato): aplica potenciales determinados al electrodo de trabajo: se deja pasar una cierta corriente a través del contraelectrodo para fijar la ddp trabajo-referencia
- **Célula:** recipiente de vidrio en el que se colocan los tres electrodos

El potencial medido incluirá la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia → uso de capilar de Luggin: capilar de vidrio muy fino colocado cerca del electrodo de trabajo. A veces se dan problemas de contaminación: difusión del cloruro.

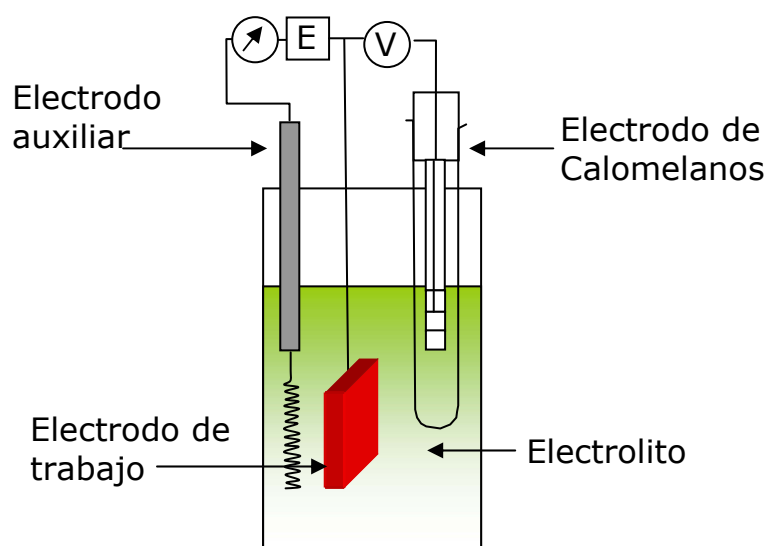
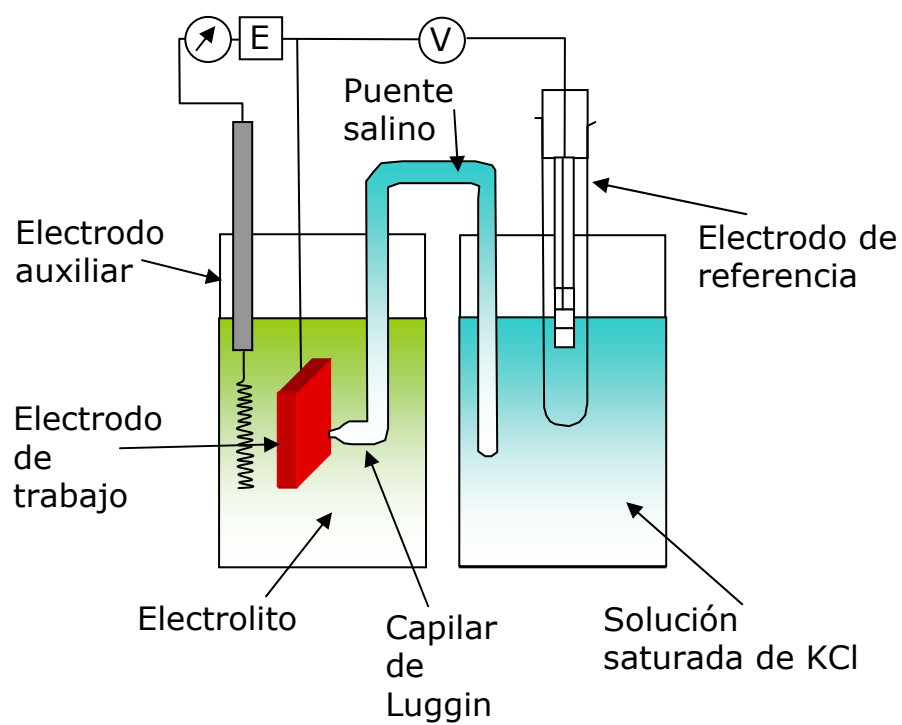


Figura 5.5. Diseño de dos células electroquímicas con y sin puente salino.

Métodos Electroquímicos Clásicos**Método de intersección**

Polarizaciones suficientemente grandes → aproximación de Tafel.

Se basa en la extrapolación de la zona lineal o de Tafel de un diagrama experimental $E/\log j$. Se puede obtener j_{Corr} sin más que extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel hasta E_{Corr} .

VENTAJA: amplia aplicabilidad en la práctica

DESVENTAJAS:

- Necesidad del trazado completo de las curvas de polarización
- Elevadas polarizaciones: modificación de la superficie del electrodo

Método de la resistencia de polarización

Polarizaciones muy pequeñas: aproximación lineal.

$$j_{\text{Corr}} = \frac{b_{a,x} b_{c,r}}{2.303 R_p (b_{a,x} + b_{c,r})} \quad R_p = \left(\frac{d\eta}{dj} \right)_{\eta=0} \approx \frac{\Delta\eta}{\Delta j} = \frac{\Delta\eta}{I_{ap}}$$

Las "b"s son los valores absolutos de las pendientes de Tafel.

R_p : resistencia a la polarización

VENTAJAS:

- Polarizaciones aplicadas son tan pequeñas (± 10 mV) que no se altera la muestra como consecuencia de la medida → una probeta permite innumerables medidas y seguir la evolución del proceso de corrosión con el tiempo.
- Vale cuando se alcanza una intensidad límite de difusión ($b_{c,r} \rightarrow \infty$) o se produce un fenómeno de pasivación ($b_{a,x} \rightarrow \infty$). Se deduce respectivamente:

$$j_{\text{Corr}} = \frac{b_{a,x}}{2.303 R_p} \quad j_{\text{Corr}} = \frac{b_{c,r}}{2.303 R_p}$$

DESVENTAJA: Puede ocurrir que el comportamiento en el origen no sea

lineal → no se puede determinar R_p .

Simulación

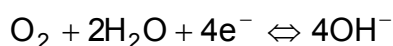
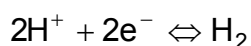
A veces no existen tramos lineales en las curvas de polarización:

- Ocurre más de una reacción simultáneamente
- Velocidad de barrido ($v=dE/dt$) demasiado rápida
- Existencia de polarización por difusión
- No se obedece Tafel

Podemos construir la curva E vs log j simulada teniendo en cuenta todas las reacciones posibles y todos los términos de la polarización.

Ejemplo. Consideremos la corrosión del Zn en una disolución oxigenada de NaCl 3% de pH=3.

Semirreacciones que tenemos que considerar:



Nernst: cálculo de los potenciales de equilibrio para cada una de las reacciones.

Para cada una de las semirreacciones:

$$\text{Polarización: } |\eta_{\text{total}}| = |\eta_{\text{act}}| + |\eta_{\text{con}}| + |\eta_{\text{res}}|$$

$$|\eta_{\text{total}}| = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log\left(\frac{|j|}{j_0}\right) - \frac{2.303RT}{nF} \log\left(1 - \frac{|j|}{j_L}\right) + I|(R_s + R_f)$$

donde α es el coeficiente de transferencia anódico o catódico según el sentido en que estemos considerando la semirreacción: j y j_L también podrá ser catódicas y anódicas; R_s : es la resistencia de la disolución entre el electrodo de trabajo y el de referencia y R_f es la resistencia de cualquier film que pudiera formarse sobre la muestra.

Calcularíamos j_a y j_c para diversos potenciales aplicados. No pueden

obtenerse analíticamente.

La curva de polarización resultaría de sumar, a cada potencial, las densidades de corriente de los N procesos considerados (N=3 en este caso):

$$i_{\text{med}} = \sum_1^N |j_a| - \sum_1^N |j_c|$$

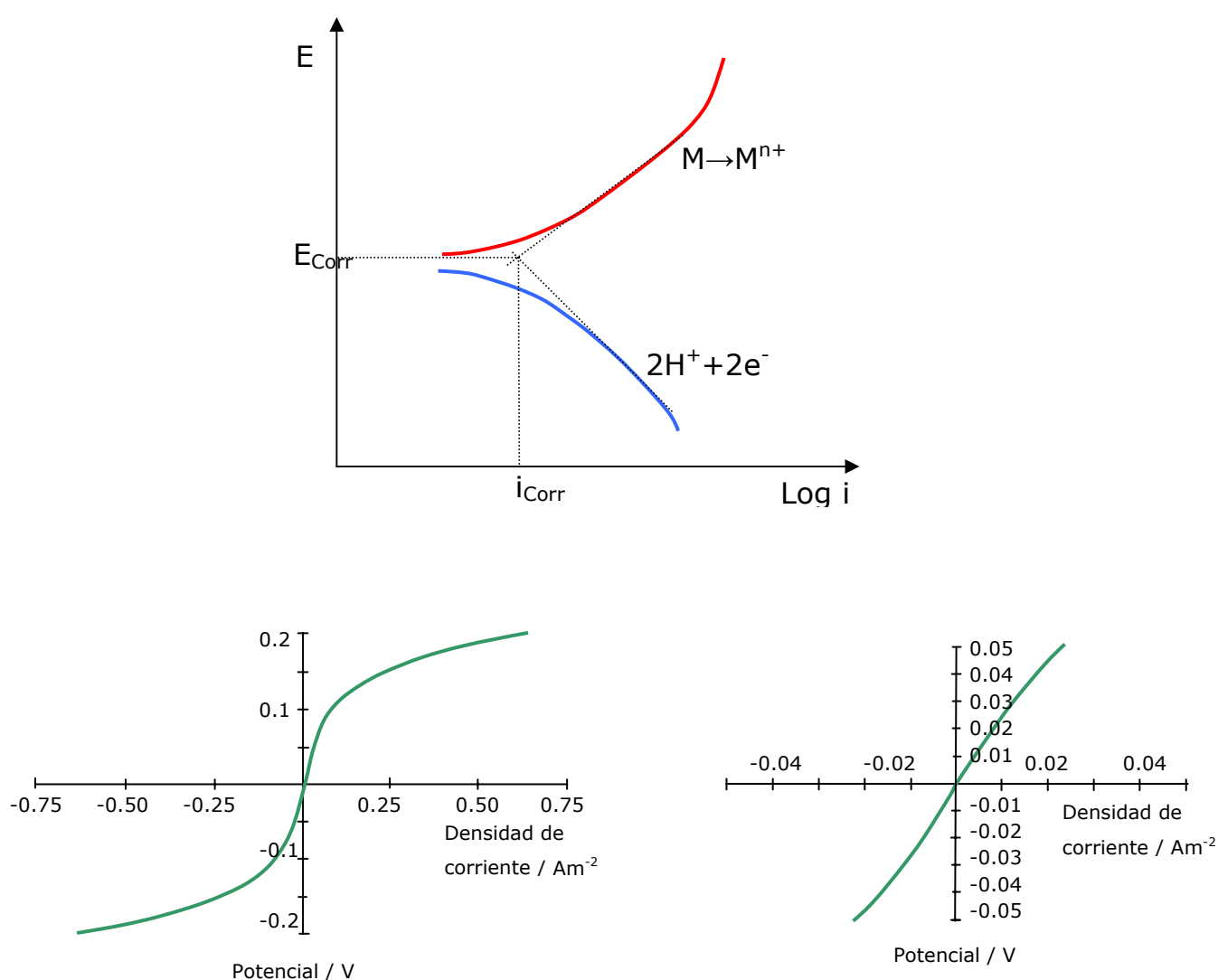


Figura 5.6. Determinación experimental de E_{Corr} y i_{Corr} .

6. PASIVIDAD

PASIVIDAD: Propiedad que presentan algunos metales de permanecer inertes en condiciones ambientales en las que, guiados por la Termodinámica, esperaríamos reacción.

Gran valor práctico: metales muy activos y relativamente económicos (Al, Cr, Ti, Zr y otros) pueden ser utilizados en medios altamente corrosivos y se comportan como metales nobles.

1750: primeras observaciones de la pasividad del hierro.

Fe → se disuelve en ácido nítrico diluido. No lo hace en ácido nítrico concentrado → ALTERACIÓN SUPERFICIAL. Faraday sugiere que se trataba de una capa de óxido conductora.

1807: Hisinger, Berzelius

1836: Schönbein, Faraday

La pasividad se consigue con:

a) acción química del ácido nítrico concentrado.

b) polarización anódica del hierro en HNO_3 diluido

Schönbein: predice la pasividad de otros metales: Ni, Co

1911: Monnartz descubre que la aleación Fe,Cr tiene propiedades pasivas estables: aceros inoxidables y revolución para la industria.

Curvas de polarización

a) Se expone el metal al medio corrosivo de interés.

b) Potenciostato + electrodo de referencia + contraelectrodo inerte: se regula el potencial del metal.

c) Se mide la corriente eléctrica que circula entre el metal y el contraelectrodo inerte.

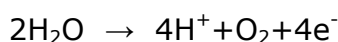
Amplio espectro de velocidades de corrosión fácilmente medibles.

Principles and Prevention of
Corrosion
2nd Edition
2005
Denny A. Jones
Fig 4.1

Figura 5.7. Diagrama de Pourbaix del Fe. La zona sombreada corresponde a la zona de estabilidad de Cr_2O_3 . El Cr tiene una acción benéfica en el acero: elevada estabilidad y baja conductividad iónica del Cr_2O_3 , el cual existe como una película pasiva tanto sobre el Cr mismo, como sobre las numerosas aleaciones que lo contienen.

Ej: curva de polarización del hierro en una disolución ácida diluida de fosfatos. El potencial para el que no circula corriente es el potencial de corrosión (-0,5 V). Si aumentamos el potencial por encima del potencial de corrosión, comienza a circular una corriente anódica creciente. A un potencial cercano a 0,3 V, la corriente anódica alcanza su valor máximo (E_{pp} : potencial pasivo primario; j_{crit} : densidad de corriente crítica). En toda esta zona el metal se corroe rápidamente: ZONA ACTIVA. Si se aumenta más el potencial, la corriente comienza a descender. Entramos en la ZONA PASIVA, donde la corriente j_{pass} es varios órdenes de magnitud más pequeña: $j_{crit} \sim 10^6 j_{pass}$.

Si la delgada película de óxido responsable de la pasividad es conductora (caso del hierro), al aumentar el potencial llega a producirse (ZONA DE DESPRENDIMIENTO DE OXÍGENO):



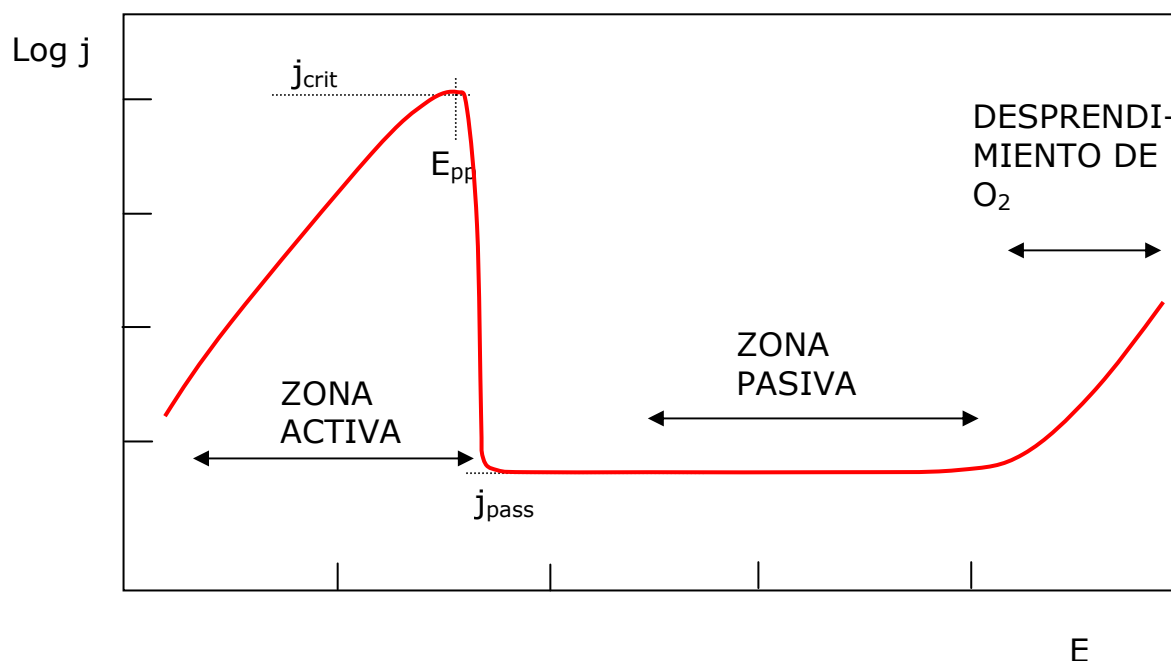
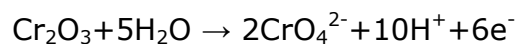


Figura 5.8. Variación típica de la corriente con el potencial aplicado para un material que se pasiva.

Desviaciones de la curva polarización en diversas condiciones:

- La película pasivante no es conductora de electrones \rightarrow la reacción de descarga de oxígeno no puede darse. El espesor de las películas pasivantes es del orden de 3 a 4 nm y las diferencias de potencial del orden de voltios \rightarrow Campos superiores a 10^6 V/cm \rightarrow se produce la migración de iones a través de la película y el crecimiento de la película (ANODIZADO). El espesor de la capa de óxidos resultante llega a ser de 0,0025-0,025 mm y es muy protectora. Dan este comportamiento el Al, el Zr, el Ti y el Ta.
- Puede que al aumentar el potencial el producto insoluble se oxide, dando un compuesto soluble. Ej: Cr o acero inoxidable:



Se trata de una zona de TRANSPASIVIDAD, donde la corrosión (uniforme) vuelve a ser importante. También presenta este comportamiento el Mn o el V.

- En presencia de ciertos aniones agresivos (Cl^-), la película se rompe localmente y el metal expuesto sufre un ataque muy intenso: PICADO.

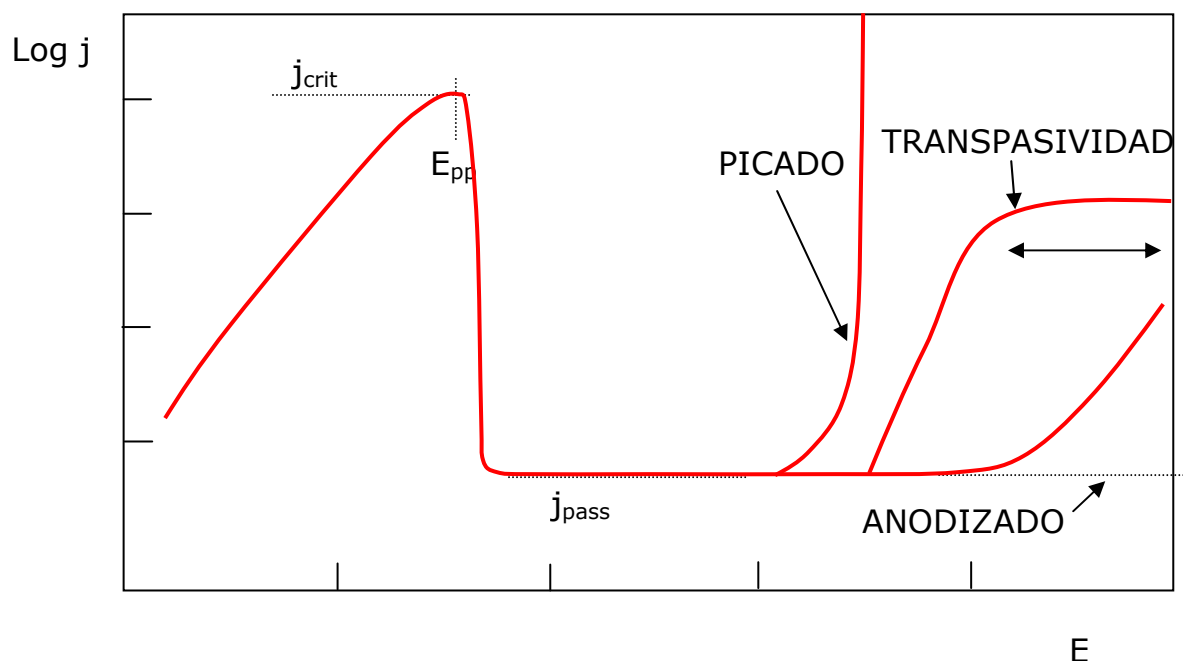
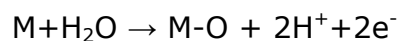


Figura 5.9. Posibles desviaciones de la curva de polarización

Potencial de Flade: Si un metal se pasiva anódicamente y se desconecta el circuito de control potencioestático, el potencial de la muestra cae inmediatamente a un valor todavía noble. Posteriormente, (de unos s a unos min) hay un descenso rápido adicional hasta alcanzarse el potencial de corrosión normal: el metal se hace activo. El potencial noble que se alcanza justo antes de pasar a un potencial activo se conoce como potencial de Flade (E_F). Está relacionado con la estabilidad de la capa pasiva. Cuanto menor sea hay una mayor estabilidad de la capa pasiva. Se ha relacionado con la semirreacción:



$$E_F = E_F^0 - 0,059pH$$

Esta relación se da para varios metales: Fe, Cr, acero inoxidable, Ni.

Ej: $E_F^0(Fe) = 0,63 > E_F^0(Ni) = 0,2$, con lo que la capa pasiva es más estable sobre el níquel.

Una relación similar parece cumplirse para E_{pp} :

$$E_{pp} = E_{pp}^0 - 0,059 \text{pH}$$

E_f^0 y E_{pp}^0 son con frecuencia parecidos y corresponden a los valores termodinámicos calculados para los óxidos que proporcionan la pasividad. Las desviaciones se deben fundamentalmente a la caída IR a través de la capa pasivante para $j=j_p$.

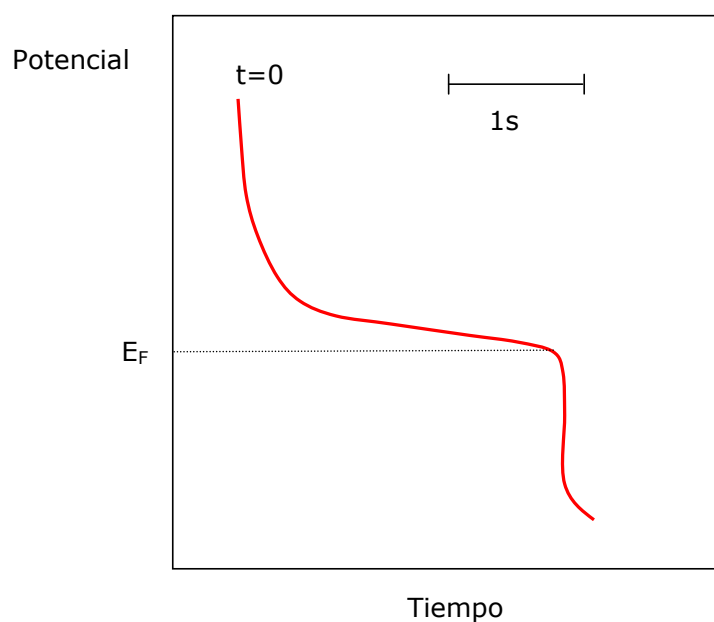


Figura 5.10. Curva típica en la que se muestra la desaparición de la pasividad, mostrando el potencial de Flade E_F .

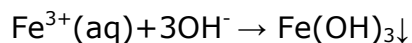
Corrosión y Control de
la Corrosión
Herbert H. Uhlig
Ed. Urmo, S.A.
1979
Pag. 84

Figura 5.11. Potencial de Flade Standard para aleaciones de Cr-Fe.

Efecto de algunas condiciones ambientales sobre la formación de las películas

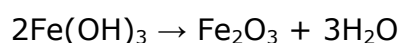
- Efecto del pH

Casos en los que se puede dar la formación de películas:

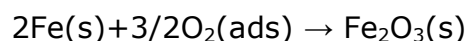


$$K_s = a(\text{Fe}^{3+})a(\text{OH}^-)^3 = 10^{-39}$$

Si $a(\text{Fe}^{3+})a(\text{OH}^-)^3 > K_s \rightarrow$ Precipitación



La pasivación también se puede dar en ausencia de iones en disolución:



Oxidación electroquímica: $2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

Vemos que tanto en la precipitación química como en la oxidación electroquímica la reacción de pasivación se favorece para valores de pH más altos. En algunos casos al aumentar el pH por encima de un cierto límite la película se hace inestable.

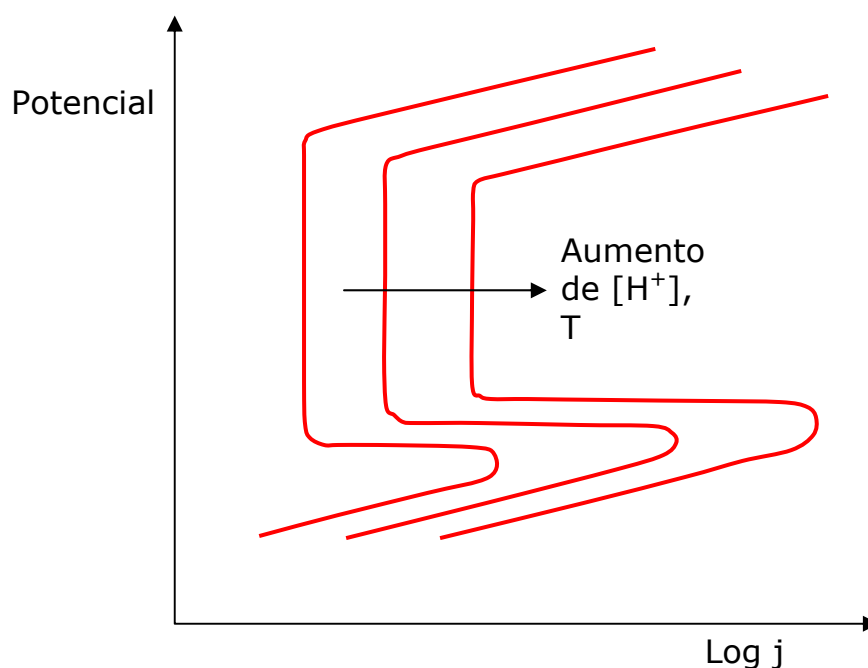


Figura 5.12. Efecto sobre la pasividad de un aumento de temperatura y de un aumento en la concentración de protones.
 Universidad de Alicante

- Efecto de la Temperatura

Un aumento produce un incremento de la velocidad de corrosión a todos los potenciales y una disminución del rango de pasivación.

- Efecto de la concentración de oxidante

\uparrow concentración de oxidante $\rightarrow \uparrow E_{eq,x}$

1 \rightarrow 2: se incrementa la velocidad de corrosión

3: sólo estado pasivo es estable

4/5: estado transpasivo: la corrosión aumenta

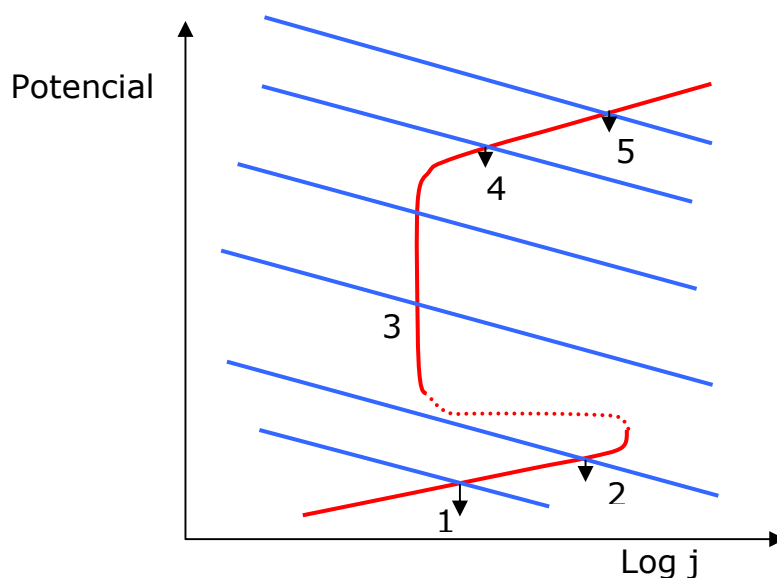


Figura 5.13. Efecto sobre la pasividad de un aumento de la concentración de las especies oxidantes

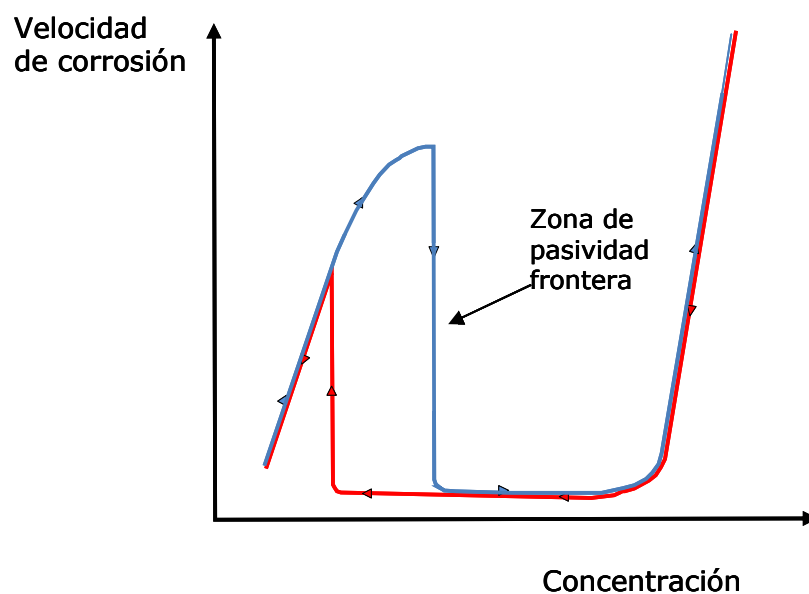


Figura 5.14. Efecto sobre la velocidad de corrosión de un aumento de la concentración de las

especies oxidantes

Predicción de la resistencia a ácidos

Un metal que se pasiva será resistente a los ácidos sólo si el potencial para la descarga de hidrógeno es mayor que E_{pp} y el potencial se mantiene en la región pasiva.

Ej: cuando el Cr se alea con pequeñas cantidades de metales nobles (Pt, Pd,...) y se somete a la acción de ácidos no oxidantes se pasiva (puro no se pasiva) □ la densidad de corriente de intercambio para H^+/H_2 se incrementa con lo que se supera la j_{crit} y se entra en la región de pasividad. Si esta aleación se somete a ácidos oxidantes, existe una nueva reacción catódica (reducción del anión). Con la adición de metales nobles (que no se disuelvan) aumenta j_o para este último proceso y produce la corrosión acelerada de la disolución.

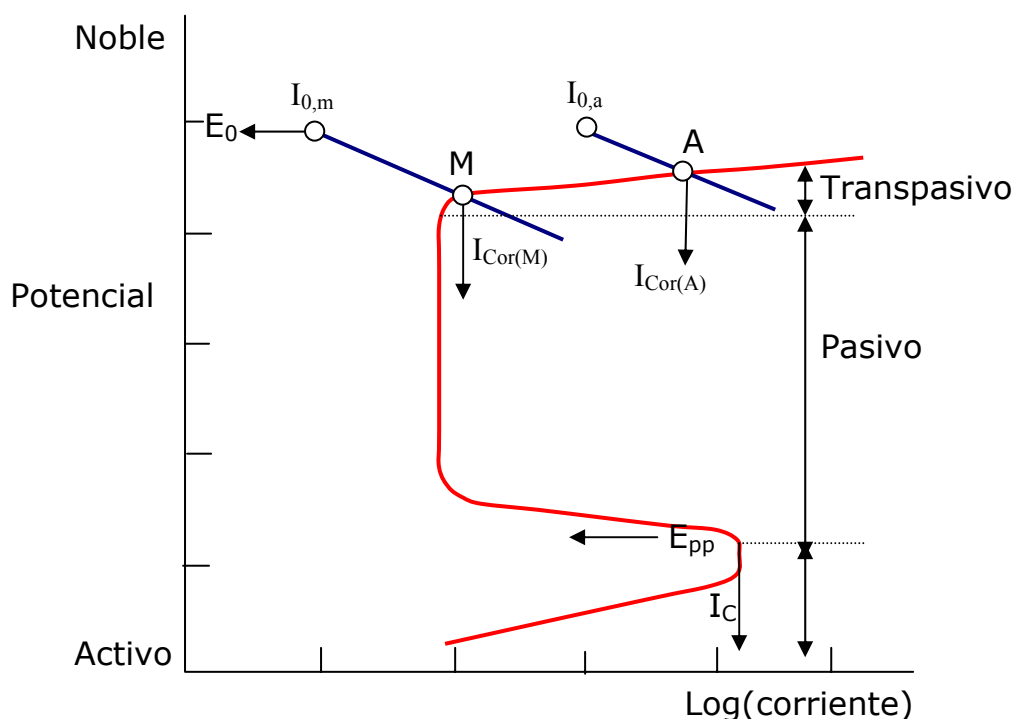


Figura 5.15. Efecto de la adición de un metal noble sobre la corrosión del cromo.

Origen de la pasividad

- a) Capas monoatómicas adsorbidas: Pocos casos.
- b) Formación de una película superficial de óxido.

La pasividad es debida a la formación de películas de óxido; su presencia está condicionada a la naturaleza del medio en que se encuentra el metal.

Ej: muchos metales que forman con facilidad películas pasivantes en medios acuosos, no lo hacen cuando se exponen a la acción de medios no acuosos.

Fe: no se pasiva en dimetilformamida ácida.

Cr,W: no se pasivan en metanol acidificado.

En ambos casos se produce la pasivación con la adición de pequeñas cantidades de agua.

Formación de las películas pasivantes

1. Reacción directa del metal con el medio → monocapa adsorbida de oxígeno o capa compacta de óxido.
2. Por disolución y precipitación: se producen iones metálicos por disolución anódica y éstos reaccionan con el medio dando un compuesto insoluble (óxido o sal) que precipita sobre la superficie metálica.
3. Por depósito anódico: los iones metálicos producidos por disolución anódica sufren una nueva oxidación, dando un óxido o una sal insoluble.

Naturaleza de las películas pasivantes

Distinguimos 5 tipos de películas pasivantes (Sato, 1978):

Tipo 1: Capa monoatómica o polimolecular de oxígeno u otras especies.
Aleaciones Fe/Cr: Disoluciones ácidas a un potencial muy próximo al potencial de pasivación

Tipo 2: Película barrera. Capa tridimensional de óxido capaz de resistir un campo eléctrico 10^6 - 10^7 V/cm.

Tipo 1 → Tipo 2

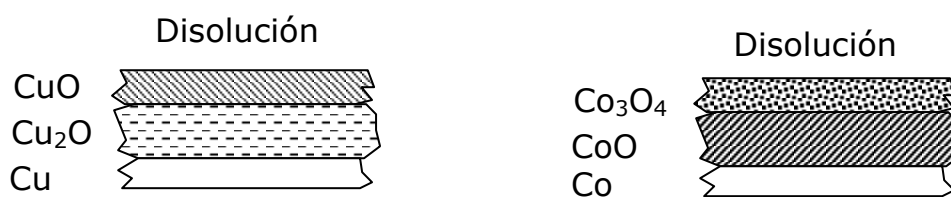
Fe, Cr en disoluciones ácidas

Al anodizado en disoluciones neutras, Ta, Zr, Ti.

El espesor de la película barrera depende del potencial aplicado : 1,6 nm/V.

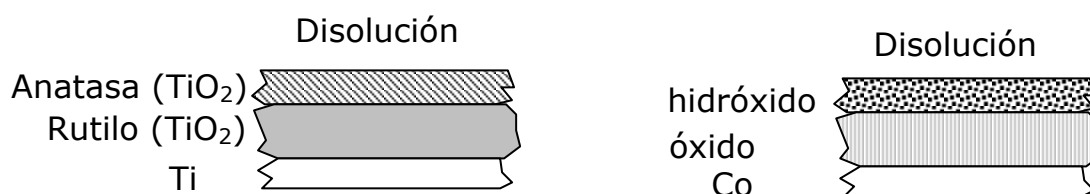
Tipo 3: película barrera sobre una película menos protectora.

Co y Cu en disoluciones neutras.



Tipo 4: película barrera (cuyo espesor es dependiente del potencial), cubierta por una capa externa poco protectora (de espesor independiente del potencial):

- Película pasiva del hierro en disoluciones neutras
- Co en disoluciones alcalinas
- Ti en disoluciones ácidas



Tipo 5: Capa barrera cubierta por una película porosa, ambas de la misma composición.

Aluminio anodizado en disoluciones ácidas (sulfúrico, fosfórico,...), etc. Sobre una capa barrera de espesor constante crece una capa porosa, cuyo espesor es función del tiempo de anodizado.

Al: estos poros pueden ser sellados por tratamientos adecuados, resultando así una película que protege mecánicamente al metal. Si antes del sellado se llenan los poros con pigmentos adecuados, se obtienen piezas de aluminio coloreadas.

Pasivadores

Son sustancias que pasivan a un metal por inmersión en una disolución de las mismas.

El hierro se pasiva si se sumerge en disoluciones de ácido nítrico y también de CrO_4^{2-} , NO_2^- , molibdatos, tungstatos, ferratos (FeO_4^{2-}), pertecnatos (TcO_4^{2-}).

La cantidad de sustancia en el film pasivo es de $0,01 \text{ C/cm}^2$ y se produce de una manera electroquímica.

Cinética de repasivación

a) Mediante un potencióstato mantenemos una muestra a potencial constante en la zona pasiva

b) Se daña mecánicamente la película pasivante y se expone metal desnudo a la disolución: rápida disolución y repasivación.

c) Se registra la corriente circulante.

La repasivación sigue una ley hiperbólica del tipo:

$$j = A \cdot t^b$$

siendo j la densidad de corriente y t el tiempo. A y b son constantes.

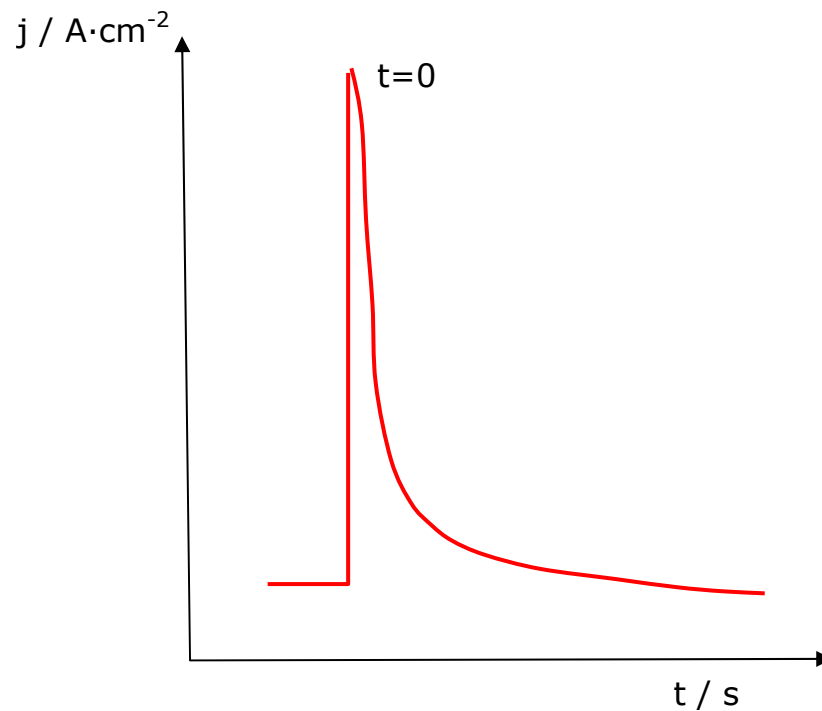


Figura 5.16. Cinética de repasivación.

Interés de este estudio → la cinética está relacionada con la posibilidad de ataque localizado de la capa pasivante (algo especulativo).

Repasivación rápida → no hay posibilidad de ataque localizado.

Repasivación lenta → hay posibilidad.

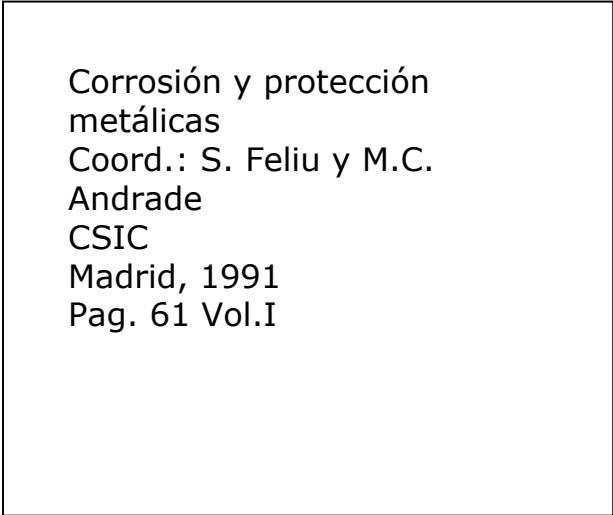
Repasivación rápida: $b=-1$; la película pasivante se forma por reacción directa del metal con el medio:



Repasivación lenta: $b=-0,5$; la película se forma por un proceso de disolución y precipitación:



siendo X^- un anión presente en el medio corrosivo. La repasivación está controlada por reacciones difusión.



Corrosión y protección
metálicas
Coord.: S. Feliu y M.C.
Andrade
CSIC
Madrid, 1991
Pag. 61 Vol.I

Figura 5.17. Ejemplo de una cinética de repasivación lenta y otra rápida.

- En los sistemas donde hay picado se observa un cambio de signo en el valor de b por el crecimiento de las picaduras.
- Parece ser que $b = -0,5$ es una condición necesaria de la corrosión bajo tensión

Ruptura de la pasividad: *picado*

Corrosión en agua aireada

Hasta ahora hemos prescindido de la polarización por concentración. Hemos asumido que j_L de todos los procesos catódicos era mucho mayor que j_{corr} . Esto no es válido para concentraciones bajas de oxidante:

- Polarizaciones catódicas bajas: control por activación.
- Polarizaciones anódicas altas: control por difusión.

El ejemplo típico lo constituye la corrosión del hierro o del acero en disoluciones salinas aireadas.

El oxígeno es relativamente insoluble en agua a temperatura ambiente:

T=20°C agua pura saturada con aire: 40 ppm de O₂

T=5°C agua del mar saturada con aire: 10 ppm de O₂ (0,3 mol/m³)

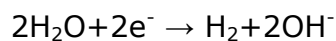
Si consideramos $\delta=100 \mu\text{m}$ y $D=10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ obtenemos una $|j_L|=1,2 \text{ A/m}^2$. En estas condiciones la velocidad de corrosión de los metales se encuentra limitada a 0,5 mm/año sin importar lo grande que sea la fuerza impulsora.

Los metales corroyéndose en agua del mar a potenciales entre -0,4 y -0,9 V EEH cumplen que $j_{\text{cor}} \approx j_L$, la velocidad de corrosión está controlada por difusión.

Efecto de la agitación: a mayor agitación, mayor j_L . La velocidad de corrosión aumenta con la agitación, pero se alcanza un máximo: la reacción está controlada por activación.

Caso del acero inoxidable:

a) Disolución desaireada: la única reacción catódica posible:



La aleación se corroe en el estado activo. La velocidad de descarga de hidrógeno según la reacción anterior es bastante lenta para la mayoría de los metales → corrosión lenta.

b) Disolución aireada: 1→ pasividad frontera

Si aumenta la velocidad de agitación: 1→6: la velocidad de corrosión aumenta de 1→3, mientras la aleación se encuentra en el estado activo. En 4 el potencial de corrosión aumenta hasta E_{pass} , mientras que la densidad de corriente de corrosión cae hasta j_{pass} .

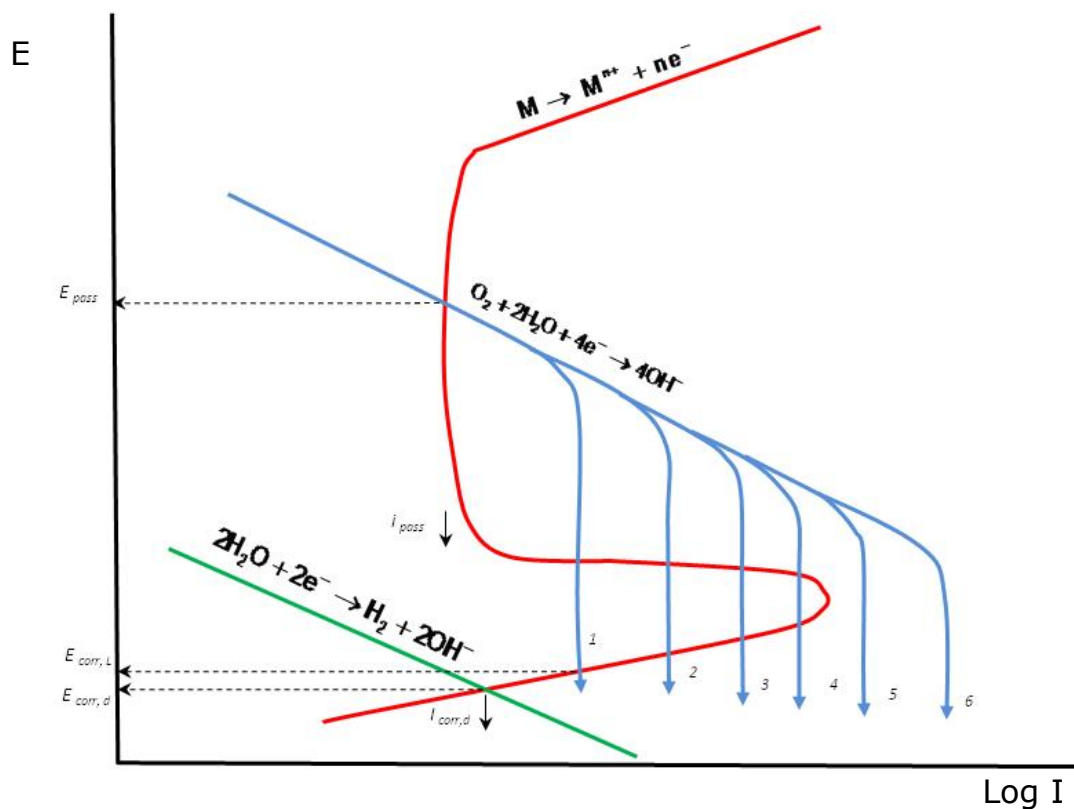


Figura 5.18. Ejemplo de la areación/desareación y la agitación sobre el proceso de corrosión

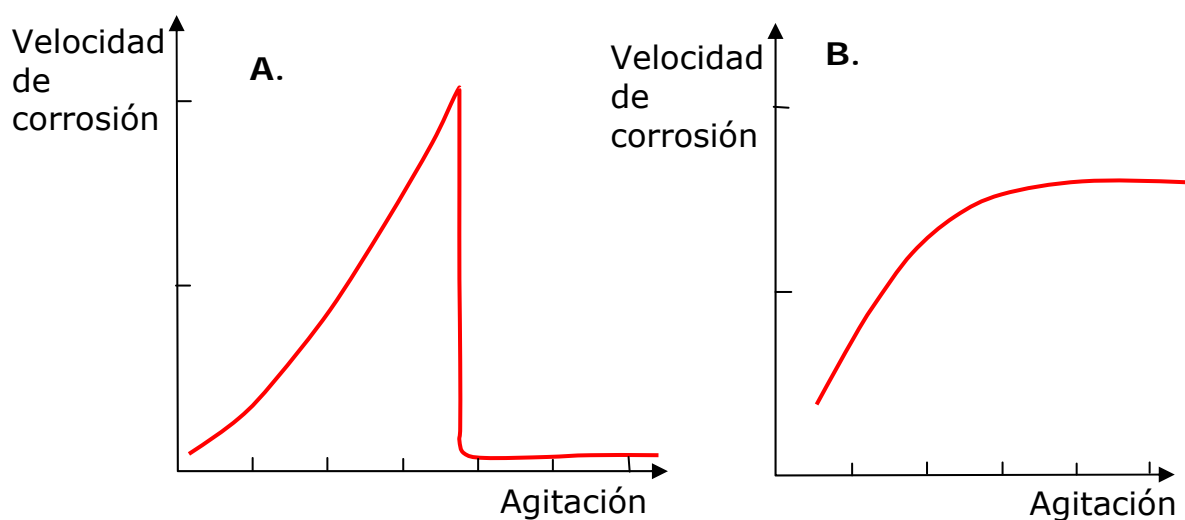


Figura 5.19. Efecto de la agitación sobre la velocidad de corrosión A. en el caso de un acero inoxidable que pasa de activo-pasivo B. caso de un metal activo normal.

Corrosión en ambientes con flujo

A medida que procede la corrosión, los productos se acumulan en la superficie del metal y los reactivos disminuyen en concentración → la difusión contrarresta esta situación y el espesor de la capa de difusión depende críticamente de la agitación del electrolito.

Metal que se corroe en agua aireada. La velocidad de llegada de oxígeno a la superficie ($\text{mol/m}^2\text{s}$) viene dada por:

$$v_1 = k_1(C^\infty(\text{O}_2) - C^\infty(\text{O}_2))$$

mientras que la velocidad de consumo de hidrógeno es $v_2 = k_2 C^\infty(\text{O}_2)$

En el estado estacionario: $v = v_1 = v_2$

$$v = \frac{C^\infty(\text{O}_2) k_1 k_2}{k_1 + k_2}$$

Si k_2 es pequeña, 10^{-5} m/s, la velocidad de reacción se vuelve independiente de la velocidad de flujo.

Si $k_1 \approx k_2 \rightarrow$ existe una dependencia funcional de v con la velocidad de flujo: $v \propto u^n$ con n constante.

Flujo a través de un tubo	$n=0,33$	flujo laminar
	$n=0,6-0,8$	flujo turbulento
Flujo por encima de una placa plana	$n=0,5$	flujo laminar
	$n=0,9$	flujo turbulento

$$R_e = \frac{uL}{\nu}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

Para una superficie lisa se puede demostrar:

$$\delta = 1.61 R_e^{-0.5} S_c^{-0.33}$$

$$j_L = 0.62 n F D C^\infty Re^{0.5} Sc^{0.33}$$

con lo que $j_L \propto u^{0.5}$

En el caso de flujos turbulentos ($Re_{crit} \approx 2000-3000$):

$$j_L \approx 1.7 n F C^\infty u Sc^{0.83}$$

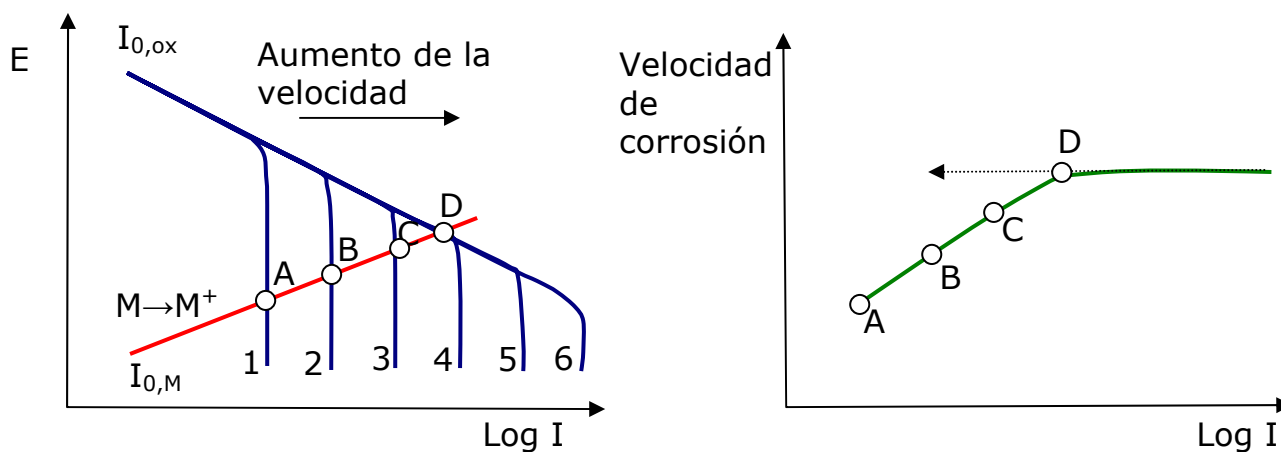


Figura 5.20. Efecto de la agitación durante polarización combinada: efecto sobre I_L y sobre I_{corr}

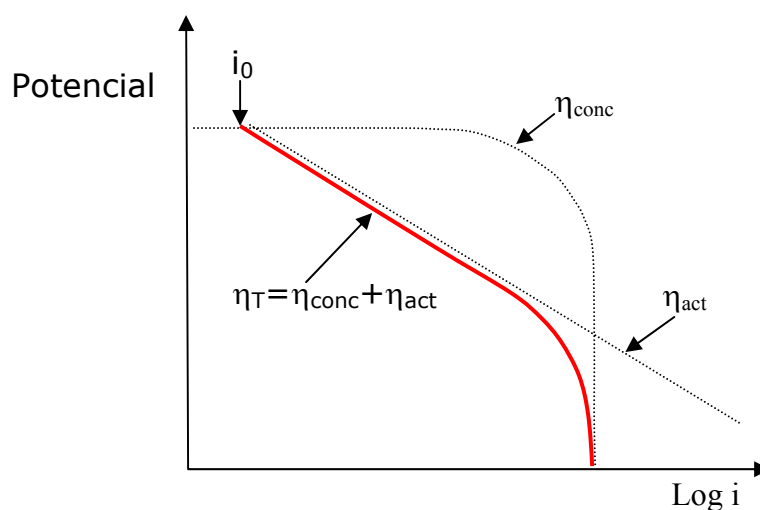


Figura 5.21. Polarización combinada: activación + concentración.

Se está despreciando el verdadero mecanismo de la corrosión. Metales pasivos → necesitan la presencia de oxígeno. Para concentraciones de oxígeno y velocidades de flujo bajas puede llegar a romperse la pasividad.

Así es común el picado de aleaciones 18Cr-8Ni en ambientes estancados conteniendo Cl^- . Es un material satisfactorio para propulsores de bomba → $j_L > j_{\text{crit}}$ y se produce pasivación.

Si la velocidad se hace muy elevada ($>10 \text{ m/s}$) → cavitación: deterioro mecánico de la capa pasivante; hay partículas que son arrancadas de la superficie del metal (grave si el electrolito contiene sólidos en suspensión).

Cambio de flujo laminar a turbulento → cambio de la pendiente $\log(r)$ vs $\log(u)$. Posteriormente aparece una meseta: la cinética deja de estar controlada por transferencia de carga. La cavitación implica un aumento de la velocidad de corrosión y se da para $u > 5-10 \text{ m/s}$.

La curva punteada se da cuando $j_L > j_{\text{crit}}$: el metal se pasiva y disminuye su velocidad de corrosión.

Diseño: la consideración de velocidades de flujo no es necesaria; la velocidad de corrosión, como máximo, se triplica. Si $u > 5-10 \text{ m/s}$ → cavitación: ataque rápido de las aleaciones de cobre.

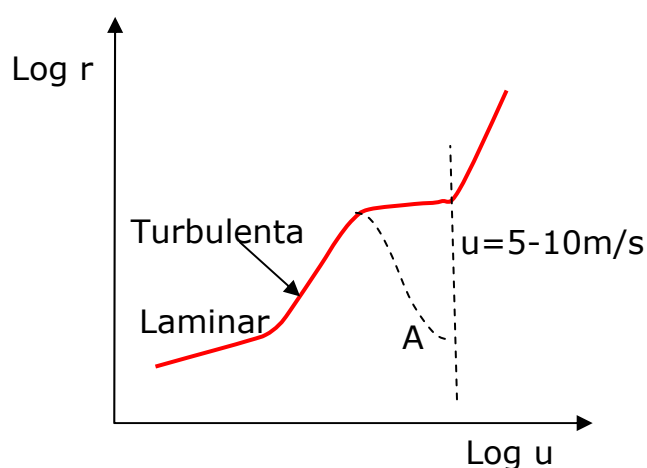


Figura 5.21. Dependencia de la velocidad de corrosión, r , con la velocidad del flujo, u .

Corrosión en sistemas de varios componentes

Presencia simultánea de dos oxidantes

T=25 °C

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.059 \log \frac{C_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1.23 - \frac{0.059}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^4}$$

La diferencia de potenciales para ambas reacciones es independiente del pH.

Termodinámicamente → reducción del oxígeno.

Cinéticamente → reducción del H⁺.

pH bajos: efecto simultáneo del oxígeno y del hidrógeno.

pH altos: sólo actúa el oxígeno

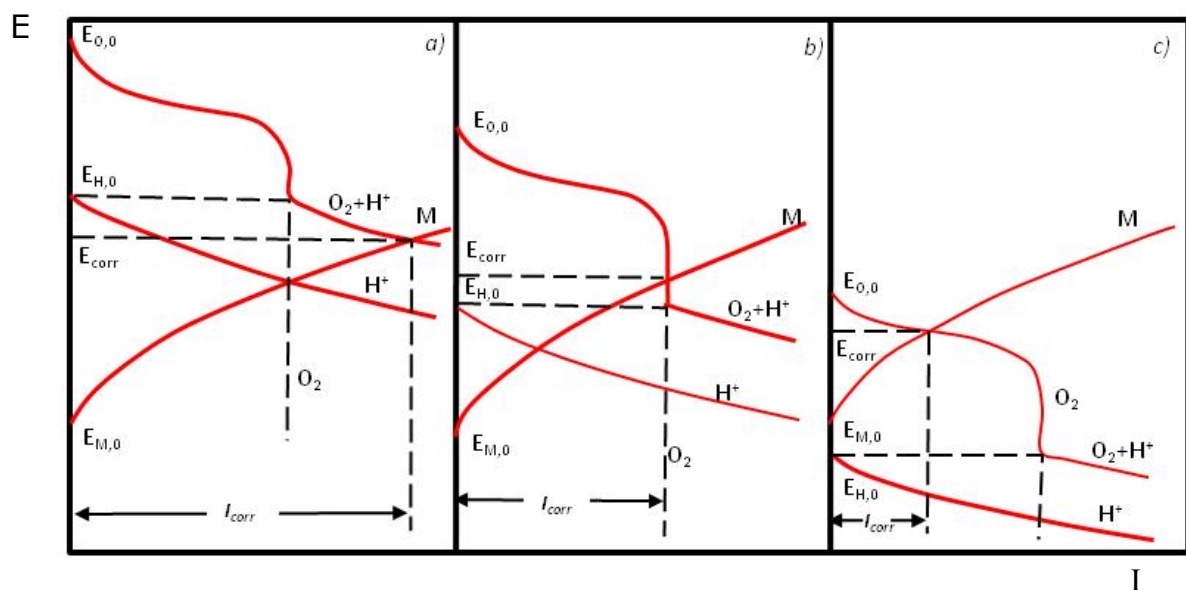


Figura 5.22. Corrosión de un metal bajo el efecto de dos oxidantes en disoluciones de pH distinto ($\text{pH}_a < \text{pH}_b < \text{pH}_c$).